

Аномальные дисперсные состояния сплавов, обусловленные сегрегацией примеси на межфазных границах

© И.К. Разумов

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия
E-mail: rik@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 2 октября 2013 г.)

Методом Монте-Карло проведено моделирование диффузии в сплавах с тенденцией сегрегации примеси на межфазных границах. Показано, что при энергии сегрегации выше критического значения дисперсность системы повышается за счет подавления коагуляции выделений. Математически эффект представляет собой нарушение кинетики Лифшица–Слезова неограниченного роста выделений, аналогичное аномальной кинетике роста зерен в системах с примесью. Ранее существование равновесного размера зерна, обусловленное сегрегацией примеси на границах зерен, было предсказано Вейсмюллером, и в настоящее время экспериментально подтверждено. Таким образом, настоящая работа обобщает эффект Вейсмюллера на термодинамику распада в сплавах.

1. Введение

В отличие от поверхностных и зернограницных сегрегаций, хорошо исследованных экспериментально и теоретически [1,2,3,4,5], сегрегации на межфазных границах, возникающие в многокомпонентных сплавах, гораздо менее изучены. Однако они существуют, и могут иметь не менее важное практическое значение, определяя эксплуатационные характеристики материала (прочность, пластичность, ползучесть, электрические и магнитные свойства). Так, в недавней работе [6] в дисперсном сплаве Al–Cu–Ag, используемом в аэрокосмической промышленности, на дислокациях окаймляющих границу выделений Al_2Cu в матрице Al, были обнаружены сегрегации Ag шириной 2 атомных слоя. В работе [7] исследованы сегрегации Au на границе фаз обедненной и обогащенной Cu в сплаве Ag–Cu–Au. В [8] изучены сегрегации Cu на межфазной границе „металл–оксид“ при коррозии Ni. Также известны сегрегации серы на межфазной границе Al– Al_2O_3 [9], углерода на границе NiAl– Al_2O_3 , хрома на границе FeCrAl– Al_2O_3 [10]. Одним из первых теоретических исследований сегрегаций на межфазных границах является статья [11], где модель регулярного твердого раствора использовалась для описания сегрегаций Au на границе двух фаз, обедненной и обогащенной медью, в тройной системе Ag–Cu–Au. В [12] та же система исследовалась методом Монте-Карло, а в [13] аналогичное моделирование проведено для сегрегаций Cu на границе фаз обедненной и обогащенной Ni в тройном сплаве Ni–Ag–Cu.

Сегрегации на межфазной границе следует отличать от прослойки равновесной третьей фазы. Основным критерием отличия выступает тот факт, что прослойка равновесной фазы с течением времени неограниченно расширяется, в то время как ширина сегрегационного слоя в процессе коагуляции выделений достигает равновесного значения (порядка ширины межфазной границы)

и далее сохраняется неизменной. Выпадение равновесных фаз контролируется объемными значениями энергий смешения компонент, в то время как формирование сегрегационного слоя обусловлено локальным изменением свойств сплава на межфазной границе. Последнее означает, что к описанию сегрегаций на межфазных границах применима теория развитая для сегрегаций на границах зерен, включая изотермы МакЛин [3] и Фаулера [14], уравнения кинетики [4] и особенности сегрегаций в образцах наноразмера [5].

Интересным предсказанием теории зернограницных сегрегаций является аномальная кинетика роста зерен в результате понижения энергии системы при сегрегации примеси на межзеренных границах [15]. Если в чистом металле рост крупных зерен за счет мелких неограничен во времени и обусловлен стремлением системы понизить суммарную энергию межзеренных границ, то в системе с примесью энергия границы зерна может обратиться в нуль за счет сегрегации примеси, приводя к появлению равновесного размера зерна. Этот эффект подтверждается экспериментально [16,17,18] и результатами численного моделирования [19]. Однако, вытекающая из вышеприведенной аналогии возможность синтеза равновесных дисперсных микроструктур (в ходе спинодального распада или при отжиге двухфазного состояния) за счет сегрегации примеси на межфазной границе, по-видимому ранее не обсуждалась. Настоящая работа восполняет этот пробел.

2. Формулировка модели. Алгоритм Кавасаки–Монте-Карло

Особенностью данной задачи является обращение в нуль поверхностной энергии выделения при сегрегации примеси на межфазной границе. В этом случае дифференциальные уравнения Кана–Хилларда [20]

не применимы, потому что возникает решение разрывное по координатам. Аналогичная ситуация имеет место при изучении ламельных микроструктур в жидких смесях, где используются континуальные уравнения [21,22] с функционалом Гинзбурга–Ландау вида $G\{\eta\} = \int [g(\eta) + \kappa R^2(\nabla\eta)^2 + \mathcal{N}(\Delta\eta)^2] d\mathbf{r}$, где $g(\eta)$ — локальная плотность внутренней энергии, η — параметр порядка, $\kappa R^2(\nabla\eta)^2$ — вклад в энергию связанный с межфазной границей (R — ширина межфазной границы, κ — энергетический коэффициент), $\mathcal{N}(\Delta\eta)^2$ — вспомогательный вклад, обеспечивающий непрерывность решения при выборе $\kappa < 0$. Уравнения диффузии, полученные с использованием функционала такого вида, содержали бы производные от концентрации до шестого порядка включительно. Однако в физически простых моделях, с отсутствием решеточной динамики, переход к континуальным уравнениям с производными высоких порядков неоправдан. Монте-Карло (МС) моделирование по алгоритму Кавасаки [23] дает более точное и простое в технической реализации решение. При этом присутствующий в функционале вклад вида $\mathcal{N}(\Delta\eta)^2$ не требуется, потому что проблема разрывности решения в МС моделировании не возникает.

Для наглядности представления результатов, рассмотрим 2D-модель с простой квадратной решеткой. Для компенсации уменьшения координационного числа при переходе к 2D-модели, считаем, что радиус взаимодействия атомов составляет 3 координационные сферы (КС), так что каждый атом взаимодействует с 12 соседями ($Z = 12$). В данной работе ограничимся рассмотрением бинарных и тройных сплавов. Гамильтониан системы имеет вид

$$H = E_0 + \sum_{\{i,j\}} \left[\sum_{\alpha} (\varepsilon_{\alpha} + \sigma_{\alpha}^{(i,j)}) n_{\alpha}^{(i,j)} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta,kl} v_{\alpha\beta}^{(i,j;k,l)} n_{\alpha}^{(i,j)} n_{\beta}^{(k,l)} \right], \quad (1)$$

где индексы α, β обозначают сорта примесных атомов, $\alpha = \{A, B\}$, $\beta = \{A, B\}$, (i, j) , (k, l) — узлы решетки; $n_{\alpha}^{(i,j)}$ — число заполнения равное 1, если в узле (i, j) находится атом сорта α , и равное 0 в противном случае; ε_{α} — энергия растворения атома сорта α в матрице; $v_{\alpha\beta}^{(i,j;k,l)}$ — энергия взаимодействия атомов сортов α, β на расстоянии определяемом узлами (i, j) , (k, l) ; $\sigma_{\alpha}^{(i,j)}$ — энергия взаимодействия атома сорта α с межфазной границей (т.е. энергия сегрегации).

Концентрацию атомов сорта α в узле (i, j) определим усреднением чисел заполнения по 3 КС, $c_{\alpha}^{(i,j)} = \sum_{\{4CS\}} n_{\alpha}^{(i,j)}/13$, и, соответственно, вклад в энергию атома сорта β на межфазной границе равен $\sigma_{\beta}^{(i,j)} = \tilde{\kappa}_{\beta}^{(i,j)} [(c_{\alpha}^{(i+1,j)} - c_{\alpha}^{(i-1,j)})^2 + (c_{\alpha}^{(i,j+1)} - c_{\alpha}^{(i,j-1)})^2]/4$, где $\tilde{\kappa}_{\beta}^{(i,j)} = \kappa_{\beta}^{(i,j)} R^2/a^2$, a — параметр решетки. Согласно

нашей гипотезе, $\kappa_{\beta} < 0$, то есть энергия атомов сорта β понижается при их размещении на межфазной границе.

Алгоритм Кавасаки МС состоит в следующем. Случайным образом выбирается пара соседних атомов, и вычисляются энергии исходной конфигурации E_1 и после перестановки атомов местами, E_2 . Новая конфигурация принимается безусловно, если $E_2 < E_1$, в противном случае она принимается с вероятностью $P = \exp[(E_1 - E_2)/(kT)]$. Затем выбирается другая пара ближайших соседей, и алгоритм повторяется. Заметим, отсюда следует, что решение не зависит от объемных значений энергий растворения ε_{α} , потому что соответствующий вклад в (1) не изменяется при перестановке атомов.

Расчеты проводились на сетке размером 250×250 , граничные условия принимались периодическими, а коэффициенты диффузии атомов всех сортов одинаковыми. Далее для простоты будем обозначать атомы сортов A, B, C и соответствующие им фазы одинаковыми буквами.

3. Результаты моделирования

Рассмотрим сначала бинарный сплав, в котором ниже критической температуры реализуется распад в силу $\nu < 0$, и при этом энергия атомов сорта B понижается на межфазной границе AB . Такая ситуация может возникнуть, в частности, при нарушении когерентности решетки на границе раздела фаз, так что выделение новой фазы является по сути новым зерном, а межфазная граница одновременно выступает границей зерна. Сегрегации на межфазной границе в таком сплаве не могут быть обнаружены экспериментально, поскольку их химический состав примерно совпадает с составом одной из фаз. Однако, как показано ниже, присутствие в (1) дополнительного вклада в области межфазной границы приводит к драматическому изменению морфологии выделений и равновесного состояния сплава.

На рис. 1 представлены характерные морфологии выделений в сплавах с различным составом, полученные после длительной выдержки при старте из однородного начального состояния. Концентрация компонента A обозначаются на рисунках градициями серого цвета (белый цвет соответствует значению концентрации 1, черный — 0). Из сравнения фрагментов (a)–(d) и (e)–(h) можно видеть, что если отношение $\tilde{\kappa}_B/(Z\nu)$ выше критического (верхний ряд рисунков), формируется дисперсная структура выделений. Морфология этой микроструктуры существенно зависит от состава сплава. Если атомы сорта A являются примесью (т.е. атомами меньшинства), возникает ячеистая микроструктура, качественно подобная зеренной структуре, с сегрегациями атомов сорта A по границам зерен (рис. 1, a). При этом размер ячеек снижается с увеличением средней по образцу концентрации $\langle C_A \rangle$ (рис. 1, a, b). Если же примесью являются атомы сорта B , происходит объединение этих атомов

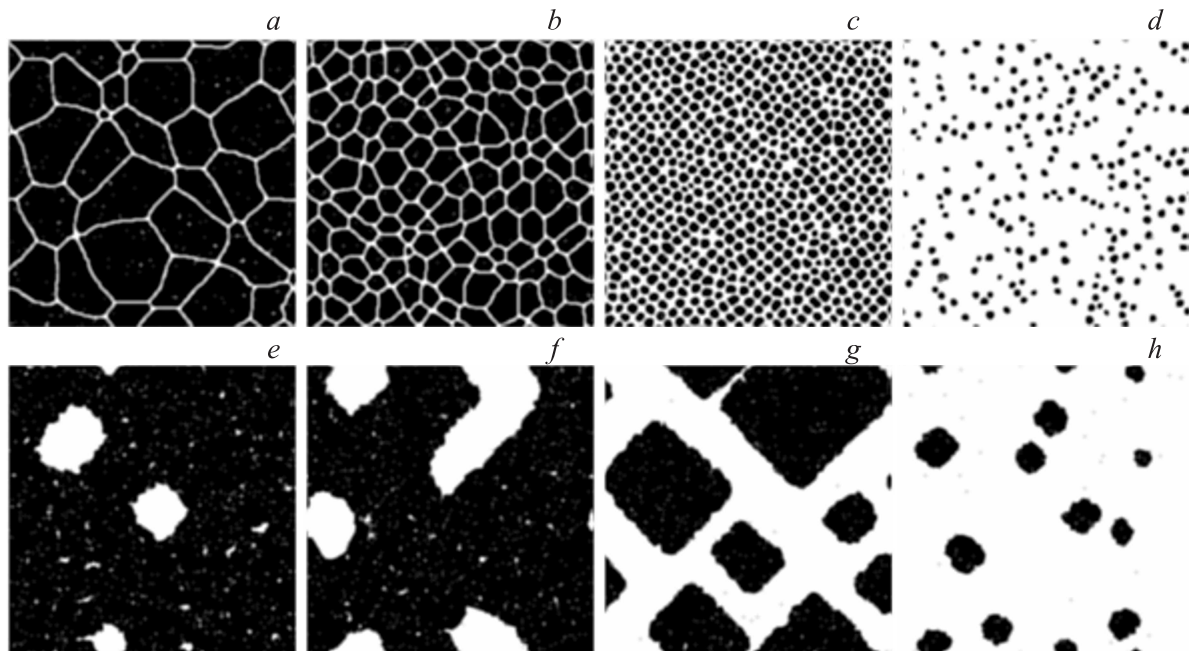


Рис. 1. Распределение компонент в бинарном сплаве при старте из однородного состояния и больших временах выдержки ($\sim 1E + 09$ перестановок разноименных атомов); $Zv/kT = -11$; $\tilde{\kappa}_B(Zv) = 16$ ($a-d$), 4 ($e-h$); $\langle C_A \rangle = 0.1$ (a, e), 0.20 (b, f), 0.50 (c, g), 0.10 (d, h).

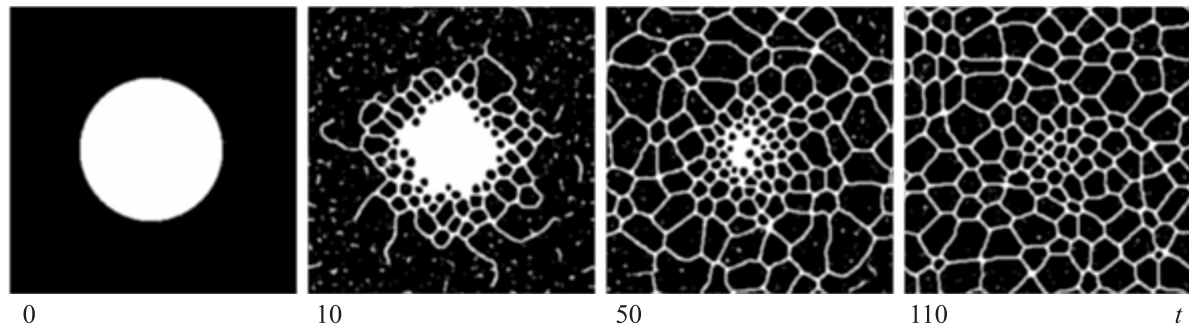


Рис. 2. Эволюция бинарного сплава к равновесному состоянию при $\tilde{\kappa}_B/(Zv) = 16$, $\langle C_A \rangle = 0.2$, $Zv/(kT) = -11$. Единице времени t соответствует $1E + 07$ перестановок разноименных атомов.

в кластеры, которые не имеют стимула дальнейшего роста. При этом плотность числа кластеров в единице объема возрастает с увеличением $\langle C_B \rangle$ (рис. 1, c, d). В расположении кластеров прослеживается ближний порядок. Наконец, в случае если $\tilde{\kappa}/(Zv)$ ниже критического значения, при неизменных остальных параметрах, реализуются морфологии выделений типичные для спиnodального распада (рис. 1, $e-h$).

Следует обратить внимание, что все представленные на рис. 1, $a-d$ структуры близки к равновесным, и не зависят от выбора начального состояния. При этом дисперсность системы может возрастать в процессе ее эволюции. Для иллюстрации этого факта на рис. 2 приведены картины кинетики превращения при старте из двухфазного состояния. Можно видеть, что при значительной выдержке формируется ячеистая микро-

структура аналогичная приведенной на рис. 1, b . При низких значениях $\langle C_A \rangle$ такая кинетика превращения качественно подобна аномальной кинетике роста зерен при сегрегации примесных атомов на межзеренных границах (эффект Вейсмюллера [15]). Отметим однако, что в данном расчете, в отличие от [15], аномальная кинетика возникает не в результате понижения на межфазной границе энергии примесных атомов (сорта A), а в результате совместного действия двух факторов — термодинамической неустойчивости сплава ($v < 0$) и понижения энергии атомов матрицы (сорта B) в области градиента концентрации.

Рассмотрим теперь формирование дисперсных структур в тройном сплаве. Примем для простоты $v_{AA} < 0$, остальные $v_{\alpha\beta} = 0$; $\sigma_A = 0$, $\sigma_B = \kappa_B R^2 (\nabla C_A)^2$. Таким образом, ниже критической температуры в рассматрива-

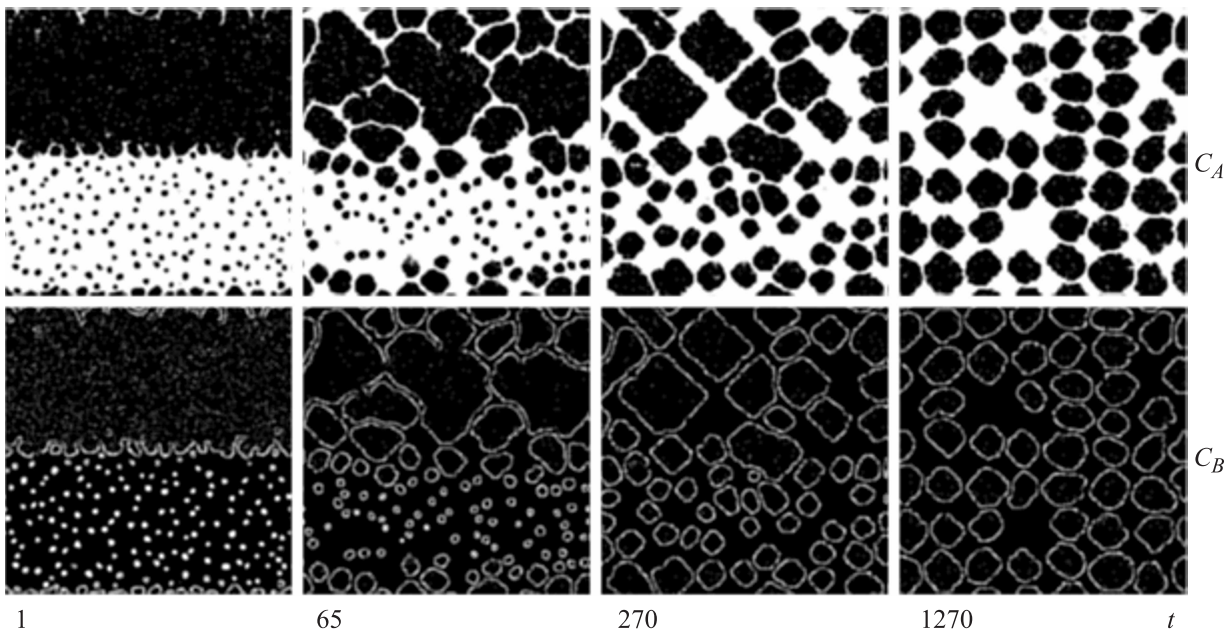


Рис. 3. Эволюция тройного сплава к равновесному состоянию при $\tilde{\kappa}_B/(Z\nu_{AA}) = 16$, $\langle C_B \rangle = 0.1$, $Z\nu_{AA}/(kT) = -11$, остальные $\nu_{\alpha\beta} = 0$. Единице времени t соответствует $1E + 07$ перестановок разноименных атомов.

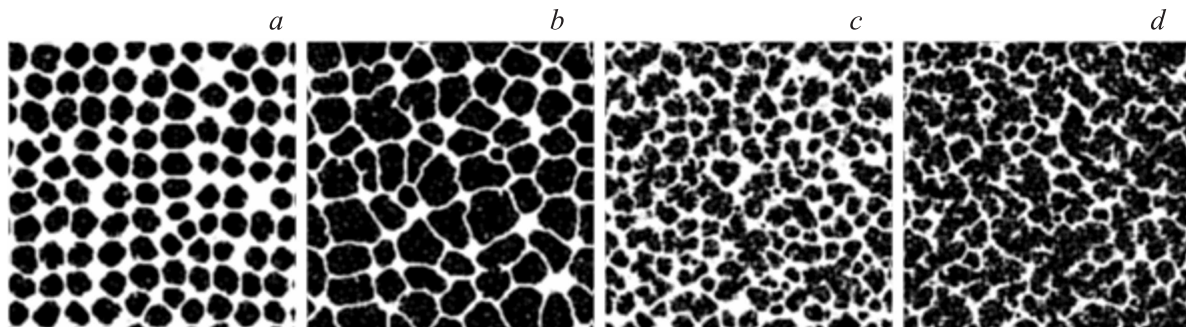


Рис. 4. Распределения концентрации компонента A , достигаемые при больших временах выдержки ($\sim 1E + 10$ перестановок разноименных атомов); $\langle C_B \rangle = 0.15$; $\tilde{\kappa}_B/(Z\nu_{AA}) = 16$; $Z\nu_{AA}/(kT) = -11$ (a, b), -9 (c, d); $\langle C_A \rangle = 0.42$ (a, c), 0.30 (b, d).

емой системе реализуется распад за счет притяжения атомов сорта A , в то время как атомы сорта B взаимодействуют с границами возникающих выделений.

На рис. 3 приведены картины распределения концентраций в различные моменты времени при старте из неравновесного двухфазного состояния $A-C$ с примесью компонента B , равномерно распределенного в обеих фазах. Выбор такого исходного состояния позволяет наблюдать действие различных механизмов превращения в процессе одного расчета.

За короткие времена, по механизму спинодального распада (т.е. под действием фактора $\nu_{AA} < 0$), образуются кластеры атомов сорта B в фазе образованной компонентом A . Однако дальнейшая кинетика превращения существенно отличается от коагуляции выделений, характерной для спинодального распада. Возникшие в фазе A выделения компонента B насыщаются атомами сорта C , так что компонент B вытесняется на

межфазные границы. Параллельно с этим процессом в фазе C образуются прожилки из атомов сорта A , декорированные сегрегациями атомов сорта B . Процесс роста выделений в фазе A и дробление фазы C приводит в итоге к формированию дисперсной микроструктуры с ближним порядком выделений. Как видно из рис. 3, в этой микроструктуре могут даже существовать сверхдефекты вакансионного типа. Данная микроструктура качественно отличается от кластерной структуры в бинарном сплаве (рис. 1, c, d), потому что размер выделений определяется концентрацией примеси $\langle C_B \rangle$ и может быть гораздо больше, чем размер кластера.

На рис. 4 представлены распределения концентраций, достигаемые при больших временах выдержки в системе с концентрацией примесных атомов $\langle C_B \rangle$ увеличенной в 1.5 раза, при различной концентрации $\langle C_A \rangle$ и температуре. Можно видеть, что с повышением $\langle C_B \rangle$ дисперсность микроструктуры возрастает (сравнить рис. 4, a

и рис. 3). Напротив, с понижением $\langle C_A \rangle$ выделения укрупняются, их форма становится менее округлой, и картина качественно приближается к случаю бинарного сплава (сравнить рис. 4, *b* и рис. 1, *a, b*). При повышении температуры выделения измельчаются и теряют правильную форму (рис. 4, *c, d*); тем не менее для некоторого интервала температур имеет место развитый ближний порядок в расположении атомов.

4. Заключение

Модулированные структуры и дисперсные состояния часто наблюдаются в сплавах и традиционно связываются с ролью упругих напряжений [24,25], которые максимальны при когерентном сопряжении решеток возникающих фаз. Данная работа предлагает возможный дополнительный механизм появления дисперсных структур в некоторых системах, связанный с понижением (до критического значения) энергии растворения атомов одного из сортов на межфазной границе. Этот механизм должен быть наиболее ясно выражен в условиях некогерентного сопряжения решеток. Показано, что данный механизм может приводить к формированию равновесных дисперсных структур как в бинарных, так и в тройных сплавах. В бинарных сплавах, в зависимости от состава, реализуются ячеистые либо кластерные структуры с ближним порядком выделений. При этом ячеистые структуры формально эквивалентны равновесной зеренной структуре, возникающей при сегрегации примеси на границах зерен (эффект Вейсмюллера [15]). В тройных сплавах, за счет сегрегации третьего компонента на границе раздела фаз, также формируются сверхструктуры с ближним порядком выделений, причем размер выделения возрастает с понижением концентрации третьего компонента. При повышении температуры наблюдаются микроструктуры с неправильной формой выделений, но с развитым ближним порядком в расположении атомов.

Список литературы

- [1] Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова. Поверхностная сегрегация и десорбция при фазовых переходах в металлах. ЧГТУ, Челябинск (1996). 276 с.
- [2] Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. Металлургия, М. (1986). 224 с.
- [3] D. McLean. Grain Boundaries in Metals. Oxford University Press, London (1957); Д. Мак Лин. Границы зерен в металлах. Metallurgizdat, M. (1960). 322 с.
- [4] В.В. Слёзов, Л.Н. Давыдов, В.В. Рогожкин. ФТТ **37**, 3565 (1995).
- [5] И.К. Разумов. ЖФХ, **88** 1 (2014).
- [6] J.M. Rosalie, L. Bourgeois. Acta Mater. **60**, 6033 (2012).
- [7] S.A. Dregia, P. Wynblatt, C.L. Bauer. J. Vacuum Sci. Technology A **5**, 1746 (1987).
- [8] T. Doi, K. Kitamura, Y. Nishiyama. Surf. Interface Analysis **40**, 1374 (2008).
- [9] A.W. Funkenbusch, J.G. Smeggil, N.S. Bornstein. Metallurgical Mater. Transactions A **16**, 1164 (1985).
- [10] P.Y. Hou. J. Corrosion Sci. Engineering **6**, 75 (2003).
- [11] P. Wynblatt, S.A. Dregia. J. Phys. Colloques **51**, C1-757 (1990).
- [12] P. Bacher, P. Wynblatt. MRS Proceedings **205** (1990).
- [13] D.B. Zhang, G. Rao, P. Wynblatt. Modelling. Simulation Mater. Sci. Engineering **1**, 639 (1993).
- [14] R.H. Fowler, E.A. Guggenheim. Statistical Thermodynamics. University Press, Cambridge (1939) 693 p.
- [15] J. Weissmuller. Nanostruct. Mater. **3**, 261 (1993).
- [16] J.R. Trelewicz, C.A. Schuh. Phys. Rev. B **79**, 094112, (2009).
- [17] K.A. Darling, R.N. Chan, P.Z. Wong. Scripta Mater. **59**, 530 (2008).
- [18] E. Botcharova, J. Freudenberg, L. Schulz. Acta Mater. **54**, 3333, (2006).
- [19] P.C. Millett, R.P. Selvam, A. Saxena. Acta Mater. **55**, 2329, (2007).
- [20] J.W. Cahn, J.E. Hilliard. J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
- [21] G. Gonnella, E. Orlandini, J. Yeomans. Phys. Rev. Lett. **78**, 1695 (1997).
- [22] G. Gonnella, E. Orlandini, J. Yeomans. Phys. Rev. E **58**, 480 (1998).
- [23] K. Kawasaki. In: Phase Transitions and Critical Phenomena / Ed. C. Domb, M.S. Green. Academic, N.Y. (1972). V. 2, P. 443.
- [24] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука, М. (1974) 384 с.
- [25] T. Miyazaki. Mater. Transactions **43**, 1266 (2002).